

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-129055

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl.

C09B 67/08
// C09D 11/02
C09K 9/02

(21)Application number : 2000-331863

(71)Applicant : PILOT INK CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : FUJITA KATSUYUKI
KIMURA FUMIHIRO

(54) MICROCAPSULE PIGMENT HAVING REVERSIBLE HEAT-DISCOLORING PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a microcapsule pigment having a reversible heat-discoloring property, which is capable of finely arranging a discoloring temperature and is particularly applied in the field of temperature-displaying.

SOLUTION: The microcapsule pigment having a reversible heat-discoloring property, has in a microcapsule, (a) an organic compound having electron- donating and coloring property, (b) an electron-acceptable compound, (c) esters, having ΔT value (melting point-clouding point) of 3°C or below, which is a reaction medium to determine the temperature in occurring of coloring reaction of the above (a) and (b), and (d) an agent for adjusting discoloring temperature, selected from esters, ketones, acid amides and hydrocarbons, satisfying the relationship of $(X+30)^{\circ}\text{C} \leq Y \leq 200^{\circ}\text{C}$ for melting point ($X^{\circ}\text{C}$) of (c) component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-129055
(P2002-129055A)

(43) 公開日 平成14年5月9日 (2002.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 B 67/08		C 0 9 B 67/08	A 4 J 0 3 9
// C 0 9 D 11/02		C 0 9 D 11/02	
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-331863 (P2000-331863)

(22) 出願日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(71) 出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72) 発明者 藤田 勝幸

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

(72) 発明者 木村 文洋

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

Fターム(参考) 4J039 BD03 BE01

(54) 【発明の名称】 可逆熱変色性マイクロカプセル顔料

(57) 【要約】

【課題】 変色温度の微調整が可能であり、特に示温分野に適用性を有する可逆熱変色性マイクロカプセル顔料を提供する。

【解決手段】 (イ) 電子供与性呈色性有機化合物、
(ロ) 電子受容性化合物、(ハ) 前記(イ)と(ロ)の呈色反応の生起温度を決める反応媒体である3℃以下のΔT値(融点-曇点)を示すエステル類、(ハ) 成分の融点(X℃)に対して(X+30)℃≤Y≤200℃の関係を満たすエステル類、ケトン類、酸アミド類、炭化水素類から選ばれる(ニ) 変色温度調整剤をマイクロカプセルに内包させた可逆熱変色性マイクロカプセル顔料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ)電子供与性呈色性有機化合物、
(ロ)電子受容性化合物、(ハ)前記(イ)と(ロ)の
呈色反応の生起温度を決める反応媒体である3℃以下の
 ΔT 値(融点-曇点)を示すエステル類、及び、(ニ)
変色温度調整剤を必須四成分として含み、前記(ニ)変
色温度調整剤が、融点をY℃とすると、(ハ)成分の
融点(X℃)に対して $(X+30)^\circ\text{C} \leq Y \leq 200^\circ\text{C}$ の
関係を満たすエステル類、ケトン類、酸アミド類、炭化
水素類から選ばれる一種又は二種以上の化合物であり、
前記必須四成分をマイクロカプセルに内包させた可逆熱
変色性マイクロカプセル顔料。

【請求項2】 前記(ニ)変色温度調整剤が、脂肪族エ
ステル類、脂肪族ケトン類、脂肪族酸アミド類から選ば
れる請求項1記載の可逆熱変色性マイクロカプセル顔
料。

【請求項3】 前記(ニ)変色温度調整剤が、(ハ)反
応媒体1重量部に対して0.01~0.3重量部含まれる
請求項1又は2記載の可逆熱変色性マイクロカプセル
顔料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆熱変色性マイ
クロカプセル顔料に関する。さらに詳細には、温度変化に
より可逆的に変色する組成物を内包したマイクロカプ
セル顔料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、発色状態からの昇温過程で消
色を開始し、特定温度以上で完全消色状態を呈し、引き
続く降温過程で発色を開始し、発色状態に復帰する可逆
熱変色性を示す組成物に関して、幾つかの提案が開示さ
れている。そのうち、変色温度を境として、その前後で
変色し、変色前後の両状態のうち常温域では特定の一方
の状態しか存在し得ず、もう一方の状態はその状態が発
現するのに要する熱または冷熱が適用されている間は維
持され、熱または冷熱の適用がなくなれば常温域で呈す
る元の状態に戻る、温度-色濃度曲線に関して比較的小
さいヒステリシス幅(ΔH)を示して変色する可逆性感
熱示温組成物が開示されている(特公平1-29398
号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記可逆性感熱示温組
成物は、僅かな温度変化を確認するための示温分野等に
好適に用いられるが、(ハ)反応媒体として有効な化合
物は、種類に制限がある上、有効な化合物を適用した系
にあって、温度-色濃度曲線を高温側にシフトさせる手
段がなく、微妙な変色温度の調整ができ難く、意図する
変色特性を必ずしも満足させていなかった。本発明者ら
は、可逆熱変色性組成物に関して鋭意検討を加え、第四
成分として、特定の化合物を配合することにより、前記

温度-色濃度曲線を微妙に変位させることを見出し、本
発明を完成させた。本発明は、従来の(イ)、(ロ)、
(ハ)三成分系の変色特性をベースとし、変色温度を調
整した可逆熱変色性マイクロカプセル顔料を提供するも
のであり、意図する変色特性を備えた、示温、装飾、玩
具、教材要素等、多様な分野に適用性を有する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(イ)電子供
与性呈色性有機化合物、(ロ)電子受容性化合物、
(ハ)前記(イ)と(ロ)の呈色反応の生起温度を決め
る反応媒体である3℃以下の ΔT 値(融点-曇点)を示
すエステル類、及び、(ニ)変色温度調整剤を必須四成
分として含み、前記(ニ)変色温度調整剤が、融点をY
℃とすると、(ハ)成分の融点(X℃)に対して $(X+30)^\circ\text{C} \leq Y \leq 200^\circ\text{C}$ の関係を満たすエステル類、
ケトン類、酸アミド類、炭化水素類から選ばれる一種又
は二種以上の化合物であり、前記必須四成分をマイク
ロカプセルに内包させた可逆熱変色性マイクロカプセル顔
料を要件とする。更には、前記(ニ)変色温度調整剤
が、脂肪族エステル類、脂肪族ケトン類、脂肪族酸アミ
ド類から選ばれること、前記(ニ)変色温度調整剤が、
(ハ)反応媒体1重量部に対して0.01~0.3重量
部含まれること等を要件とする。

【0005】以下に可逆熱変色性マイクロカプセル顔料
の色濃度-温度曲線におけるヒステリシス特性について
詳しく説明する。図1において、縦軸に色濃度、横軸に
温度が表されている。温度変化による色濃度の変化は矢
印に沿って進行する。ここで、Aは完全消色状態に達す
る最低温度 T_4 (以下、完全消色温度と称す)における
濃度を示す点であり、Bは完全呈色状態を保持できる最
高温度 T_3 (以下、消色開始温度と称す)における濃度
を示す点であり、Cは完全消色状態を保持できる最低温
度 T_2 (以下、発色開始温度と称す)における濃度を示
す点であり、Dは完全呈色状態に達する最高温度 T_1
(以下、完全発色温度と称す)における濃度を示す点で
ある。線分E Fの長さが変色のコントラストを示す尺度
であり、線分E Fの中点を通る線分H Gの長さがヒステ
リシスの程度を示す温度幅(以下、ヒステリシス幅 ΔH
と記す)であり、この ΔH 値が小さい(5℃以下)と変
色前後の両状態のうち常温域では特定の一方の状態しか
存在しえない。とりわけ、本発明に用いられる ΔH 値が
小さい(3℃未満)可逆熱変色性組成物は、その変色特
性からインジケータ等の用途に使用され、変色温度の
調整は重要である。

【0006】本発明は、(ハ)成分の融点(X℃)に対
して、融点(Y℃)が、 $(X+30)^\circ\text{C} \leq Y \leq 200^\circ\text{C}$
の関係、好ましくは $(X+35)^\circ\text{C} \leq Y \leq 150^\circ\text{C}$ の関
係を満たすエステル類、ケトン類、酸アミド類、炭化水
素類から選ばれる高融点化合物を(ニ)成分として配合
することにより、低温側の変色点を高温側にシフトさせ

て変色点を微妙に調整できることにある。この点について説明すれば、(二)成分を配合することにより図2の色濃度-温度曲線の破線で示したようにT₁(完全発色温度)及びT₂(発色開始温度)が高温側にシフトする。前記シフトする温度は、(二)成分、即ち変色温度調整剤の種類、添加量によって任意に調整できる。なお、(ハ)成分の融点に対する(二)成分の融点が30℃未満では所望の変色温度調整機能を発現し難く、また、200℃を越える融点の成分を添加すると変色感度を損なう虞がある。

【0007】前記(二)成分について説明する。前記(二)成分のエステル類のうち、好適に用いられる脂肪族エステル類としては、ラウリン酸ステアリル、ラウリン酸エイコシル、ラウリン酸ドコシル、ラウリン酸テトラコシル、ラウリン酸ヘキサコシル、ラウリン酸オクタコシル、ラウリン酸トリアコンチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸ステアリル、ミリスチン酸エイコシル、ミリスチン酸ドコシル、ミリスチン酸テトラコシル、ミリスチン酸ヘキサコシル、ミリスチン酸オクタコシル、ミリスチン酸トリアコンチル、パルミチン酸ラウリル、パルミチン酸トリデシル、パルミチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル、パルミチン酸ステアリル、パルミチン酸エイコシル、パルミチン酸ドコシル、パルミチン酸テトラコシル、パルミチン酸ヘキサコシル、パルミチン酸オクタコシル、パルミチン酸トリアコンチル、ステアリン酸ウンデシル、ステアリン酸ラウリル、ステアリン酸トリデシル、ステアリン酸ミリスチル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸エイコシル、ステアリン酸ドコシル、ステアリン酸テトラコシル、ステアリン酸ヘキサコシル、ステアリン酸オクタコシル、ステアリン酸トリアコンチル、エイコ酸オクタチル、エイコ酸デシル、エイコ酸ウンデシル、エイコ酸トリデシル、エイコ酸ミリスチル、エイコ酸セチル、エイコ酸ステアリル、エイコ酸エイコシル、エイコ酸ドコシル、エイコ酸テトラコシル、エイコ酸ヘキサコシル、エイコ酸オクタコシル、エイコ酸トリアコンチル、ベヘン酸メチル、ベヘン酸プロピル、ベヘン酸ブチル、ベヘン酸ヘキシル、ベヘン酸オクチル、ベヘン酸デシル、ベヘン酸ウンデシル、ベヘン酸ラウリル、ベヘン酸トリデシル、ベヘン酸ミリスチル、ベヘン酸セチル、ベヘン酸ステアリル、ベヘン酸エイコシル、ベヘン酸ドコシル、ベヘン酸テトラコシル、ベヘン酸ヘキサコシル、ベヘン酸オクタコシル、ベヘン酸トリアコンチル、シュウ酸ジトリデシル、シュウ酸ジミリスチル、シュウ酸ジセチル、シュウ酸ジステアリル、シュウ酸ジエイコシル、マロン酸ジミリスチル、マロン酸ジセチル、マロン酸ジステアリル、マロン酸ジエイコシル、コハク酸ジトリデシル、コハク酸ジミリスチル、コハク酸ジセチル、コハク酸ジステアリル、コハク酸ジエイコシル、グルタル酸ジトリデシル、グルタル酸ジミリスチル、グルタル

酸ジセチル、グルタル酸ジステアリル、グルタル酸ジエイコシル、アジピン酸ジトリデシル、アジピン酸ジミリスチル、アジピン酸ジセチル、アジピン酸ジステアリル、アジピン酸ジエイコシル、スベリン酸ジトリデシル、スベリン酸ジミリスチル、スベリン酸ジセチル、スベリン酸ジステアリル、スベリン酸ジエイコシル、セバシン酸ジラウリル、セバシン酸ジトリデシル、セバシン酸ジミリスチル、セバシン酸ジセチル、セバシン酸ジステアリル、セバシン酸ジエイコシル等が挙げられる。

10 【0008】ケトン類のうち、好適に用いられる脂肪族ケトン類としては、ジオクチルケトン、ジノニルケトン、ジウンデシルケトン、ジトリデシルケトン、ジベンタデシルケトン、ジヘプタデシルケトン、フェニルオクチルケトン、フェニルウンデシルケトン、フェニルトリデシルケトン、フェニルベンタデシルケトン、フェニルヘプタデシルケトン等が挙げられる。

【0009】酸アミド類のうち、好適に用いられる脂肪族酸アミド類としては、ヘキシルアミド、ヘプチルアミド、オクチルアミド、ノニルアミド、デシルアミド、ウンデシルアミド、ラウリルアミド、トリデシルアミド、ミリスチルアミド、パルミチルアミド、ステアリルアミド、ドコシルアミド、トリコシルアミド、ヘキサコシルアミド、オクタコシルアミド等が挙げられる。

【0010】炭化水素類としては、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリアコンタン、トリトリアコンタン、テトラトリアコンタン等が挙げられる。

30 【0011】前記(二)変色温度調整剤は、(ハ)成分1重量部に対して0.01~0.3重量部、好ましくは、0.01~0.2重量部の割合で配合される。0.01重量部未満では、所望の変色温度調整効果を発現し難く、また、0.3重量部を超えると変色感度を損ない易く、鋭敏な変色挙動を示し難くなる。

【0012】前記(イ)電子供与性呈色性有機化合物としては、従来より公知のジフェニルメタンフタリド類、フェニルインドリルフタリド類、インドリルフタリド類、ジフェニルメタンアザフタリド類、フェニルインドリルアザフタリド類、フルオラン類、スチリノキノリン類、ジアザローダミンラクトン類等が挙げられ、以下にこれらの化合物を例示する。3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-[2-エトキシ-4-(N-エチルアニリン)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)

-4-アザフタリド、3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチル-インドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチル-インドール-3-イル)-4-アザフタリド、3,6-ジメトキシフルオラン、3,6-ジ-n-ブトキシフルオラン、2-メチル-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオラン、3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-メチル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-(2-クロロアニリノ)-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、2-(3-トリフルオロメチルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-メチルアニリノ)-6-(N-エチル-N-p-トリルアミノ)フルオラン、1,3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジ-n-ブチルアミノフルオラン、2-キシリジノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、1,2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、1,2-ベンツ-6-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)フルオラン、1,2-ベンツ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、2-(3-メトキシ-4-ドデコキシステリル)キノリン、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2,3-d)ピリミジン-5,1'(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジエチルアミノ)-8-(ジエチルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2,3-d)ピリミジン-5,1'(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(ジ-n-ブチルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2,3-d)ピリミジン-5,1'(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(ジエチルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2,3-d)ピリミジン-5,1'(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(N-エチル-N-i-アミルアミノ)-4-メチル-、スピロ〔5H-(1)ベンゾピラノ(2,3-d)ピリミジン-5,1'(3'H)イソベンゾフラン〕-3'-オン、2-(ジ-n-ブチルアミノ)-8-(ジ-n-ブチルアミノ)-4-フェニル等。更には、蛍光性の黄色～赤色の発色を発現させるのに有効な、フロ〔3,4-b〕ピリジン-3(7H)-オン、7,7-ビス〔4-(ジエチルアミノ)-2-エトキシフェニル〕等のピリジン系化合物、キナゾリン系化合物、ビスキナゾリン系化合物等を挙げることができる。

【0013】前記(ロ)成分の電子受容性化合物として

は、活性プロトン有する化合物群、偽酸性化合物群〔酸ではないが、組成物中で酸として作用して成分(イ)を発色させる化合物群〕、電子空孔を有する化合物群等がある。活性プロトン有する化合物を例示すると、フェノール性水酸基を有する化合物としては、モノフェノール類からポリフェノール類があり、さらにその置換基としてアルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基及びそのエステル又はアミド基、ハロゲン基等を有するもの、及びビス型、トリス型フェノール等、フェノール-アルデヒド縮合樹脂等が挙げられる。又、前記フェノール性水酸基を有する化合物の金属塩であってもよい。

【0014】以下に具体例を挙げる。フェノール、o-クレゾール、ターシャリーブチルカテコール、ノニルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ドデシルフェノール、n-ステアリルフェノール、p-クロロフェノール、p-ブロモフェノール、o-フェニルフェノール、4-(4-(1-メチルエトキシフェニル)スルホニルフェノール、4-(4-ブチルオキシフェニル)スルホニルフェノール、4-(4-ペンチルオキシフェニル)スルホニルフェノール、4-(4-ヘキシルオキシフェニル)スルホニルフェノール、4-(4-ヘプチルオキシフェニル)スルホニルフェノール、4-(4-オクチルオキシフェニル)スルホニルフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸n-ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸n-オクチル、レゾルシン、没食子酸ドデシル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-オクタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ノナン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-デカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ドデカン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチルプロピオネート、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-ノナン、等がある。前記フェノール性水酸基を有する化合物が最も有効な熱変色特性を発現させることができるが、それらの金属塩や、芳香族カルボン酸及び炭素数2～5

の脂肪族カルボン酸及びそれらの金属塩、カルボン酸金属塩、酸性リン酸エステル及びそれらの金属塩、1, 2, 3-トリアゾール及びその誘導体から選ばれる化合物等であってもよい。更に、フルオロアルコール化合物を用いることもでき、以下に例示する。2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-ヒドロキシメチルヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-ヒドロキシ-1, 1-ビストリフルオロメチルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシメチルヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシ-1, 1-ビストリフルオロメチルプロピル)ベンゼン、2-ヒドロキシメチルヘキサフルオロイソプロピルベンゼン、3-ヒドロキシ-1, 1-ビストリフルオロメチルプロピルベンゼン、等がある。

【0015】本発明の可逆熱変色性組成物の(イ)成分及び(ロ)成分の2成分から成る組成物でも、可逆的な加熱発色性を得ることができるが、変色温度の調整に制限があり、(ハ)成分を使用することによって、変色温度の調整が実用的に可能となる。(ハ)前記(イ)、(ロ)による電子授受反応を特定温度域において可逆的に生起させる反応媒体である化合物としては、エステル類が挙げられ、一種又は二種以上を適用できる。前記各化合物を用いてマイクロカプセル化及び二次加工に適用する場合は低分子量のものは高熱処理を施すとカプセル系外に蒸散するので、安定的にカプセル内に保持させるために、炭素数10以上の化合物が有効である。

【0016】エステル類としては、炭素数10以上のエステル類が有効であり、脂肪族及び脂環或いは芳香環を有する一価カルボン酸と、脂肪族及び脂環或いは芳香環を有する一価アルコールの任意の組み合わせから得られるエステル類、脂肪族及び脂環或いは芳香環を有する多価カルボン酸と、脂肪族及び脂環或いは芳香環を有する一価アルコールの任意の組み合わせから得られるエステル類、脂肪族及び脂環或いは芳香環を有する一価カルボン酸と、脂肪族及び脂環或いは芳香環を有する多価アルコールの任意の組み合わせから得られるエステル類が挙げられ、具体的にはカプリル酸エチル、カプリル酸オクチル、カプリル酸ステアリル、カプリン酸ミリスチル、カプリン酸ドコシル、ラウリン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸n-デシル、ミリスチン酸3-メチルブチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸n-ブチル、ステアリン酸n-ブチル、ステアリン酸2-メチルブチル、ステアリン酸n-ヘキシル、ステアリン酸3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ステアリン酸ペンタデシル、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸イソプロピル、ベヘン酸n-ブチル、ベヘン酸ヘキシル、ベヘン酸ラウ

リル、ベヘン酸ベヘニル、安息香酸セチル、フタル酸ジミリスチル、フタル酸ジステアリル、シュウ酸ジミリスチル、シュウ酸ジセチル、アラキシン酸n-ブチル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジヘキシル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジブチル、1, 18-オクタデシルメチレンジカルボン酸ジオクチル、プロピレングリコールジステアレート、ヘキシレングリコールジパルミテート、1, 5-ペンタンジオールジミリスチレート、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリミリスチレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジデシル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジミリスチレート、キシレングリコールジカプリネート、キシレングリコールジステアレート等が例示できる。

【0017】又、飽和脂肪酸と分枝脂肪族アルコールのエステル、不飽和脂肪酸又は分枝もしくは置換基を有する飽和脂肪酸と分岐状であるか又は炭素数16以上の脂肪族アルコールのエステル、酪酸セチル、酪酸ステアリル及び酪酸ベヘニルから選ばれるエステル化合物も有効である。具体的には、酪酸2-エチルヘキシル、ベヘン酸2-メチルペンチル、ベヘン酸2-エチルヘキシル、ベヘン酸3, 5, 5-トリメチル、ベヘン酸イソアミル、ミリスチン酸2-エチルヘキシル、カプリン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸3, 5, 5-トリメチルヘキシル、パルミチン酸3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ステアリン酸3, 5, 5-トリメチルヘキシル、カプロン酸2-メチルブチル、カプリル酸2-メチルブチル、カプリン酸2-メチルブチル、パルミチン酸1-エチルプロピル、ステアリン酸1-エチルプロピル、ベヘン酸1-エチルプロピル、ラウリン酸1-エチルヘキシル、ミリスチン酸1-エチルヘキシル、パルミチン酸1-エチルヘキシル、カプロン酸2-メチルペンチル、カプリル酸2-メチルペンチル、カプリン酸2-メチルペンチル、ラウリン酸2-メチルペンチル、ステアリン酸2-メチルブチル、ステアリン酸2-メチルブチル、ステアリン酸3-メチルブチル、ステアリン酸1-メチルヘプチル、ベヘン酸2-メチルブチル、ベヘン酸3-メチルブチル、ステアリン酸1-メチルヘプチル、ベヘン酸1-メチルヘプチル、カプロン酸1-エチルペンチル、パルミチン酸1-エチルペンチル、ステアリン酸1-メチルプロピル、ステアリン酸1-メチルオクチル、ステアリン酸1-メチルヘキシル、ラウリン酸1, 1-ジメチルプロピル、カプリン酸1-メチルペンチル、パルミチン酸2-メチルヘキシル、ステアリン酸2-メチルヘキシル、ベヘン酸2-メチルヘキシル、ラウリン酸3, 7-ジメチルオクチル、ミリスチン酸3, 7-ジメチルオクチル、パルミチン酸3, 7-ジメチルオクチル、ステアリン酸3, 7-ジメチルオクチル、ベヘン酸3, 7-ジメチルオクチル、オレイン酸ステアリル、オレイン酸ベヘニル、リノール酸ステアリル、リノール酸ベヘニル、エルカ酸3, 7-ジメチルオクチル、エルカ

酸ステアリル、エルカ酸イソステアリル、イソステアリン酸セチル、イソステアリン酸ステアリル、12-ヒドロキシステアリン酸2-メチルペンチル、18-プロモステアリン酸2-エチルヘキシル、2-ケトミリスチン酸イソステアリル、2-フルオロミリスチン酸2-エチルヘキシル、酪酸セチル、酪酸ステアリル、酪酸ベヘニル等が例示できる。

【0018】前記した(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)成分からなる必須四成分を含むことにより可逆熱変色性組成物を得ることができる。尚、前記(イ)、(ロ)、(ハ)成分の配合割合は、濃度、変色温度、変色形態や各成分の種類に左右されるが、一般的に所望の変色特性が得られる成分比は、(イ)成分1に対して、(ロ)成分0.1~50、好ましくは0.5~20、(ハ)成分1~800、好ましくは5~2000の範囲である(前記割合はいずれも重量部である)。

【0019】尚、可逆熱変色性組成物の光劣化を防止するために光安定剤を0.3~24重量部、好ましくは0.8~16重量部の割合で含有することができる。前記光安定剤としては、(イ)成分の光反応による励起状態によって生ずる光劣化を防止する紫外線吸収剤、酸化防止剤や、カロチン類、色素類、アミン類、フェノール類、ニッケル錯体類、スルフィド類等の一重項酸素消光剤、オキシドジスススターゼとコバルト、及びニッケルの錯体等のスーパーオキシドアニオン消光剤、オゾン消光剤等の酸化反応を抑制する化合物を挙げることができる。

【0020】前記した可逆熱変色性組成物はマイクロカプセルに内包させて、マイクロカプセル顔料として使用される。これにより、種々の使用条件において可逆熱変色性組成物を同一の組成に保ち、化学的、物理的に安定な顔料を構成でき、同一の作用効果を奏することができる。前記マイクロカプセル化は、従来より公知の界面重

合法、in Situ重合法、液中硬化被覆法、水溶液からの相分離法、有機溶媒からの相分離法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、スプレードライニング法等があり、用途に応じて適宜選択される。更にマイクロカプセルの表面には、目的に応じて更に二次的な樹脂皮膜を設けて耐久性を付与させたり、表面特性を改質させて実用に供することもできる。尚、前記マイクロカプセル中に可逆熱変色性組成物を内包する際、前記光安定剤は可逆熱変色性組成物と共にマイクロカプセルに内包してもよいし、色材として適用される際に用いられるビヒクル中に添加することもできる。又、前記光安定剤をマイクロカプセルに内包すると共に、ビヒクル中にも添加することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料は、従来より汎用のマイクロカプセル化手段により得ることができ、各種ビヒクルに分散して、印刷インキや塗料の形態として印刷物、塗装物を得ることができる。又、成形用樹脂にブレンドして汎用の成形手段により各種の成形体を得ることができる。更には、ワックス状或いはペースト状媒体に分散させて色材の形態となすこともできる。尚、非熱変色性の染料、或いは顔料を適宜、併用して、色変化を多彩化させることができる。以下に実施例を示すが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0022】

【実施例】表1に実施例1~8の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)成分の組成を示す。(ハ)、(ニ)成分については融点を併記する。尚、表中の()内の数字は重量部を示す。

【0023】

【表1】

11

12

	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)
実施例1	3-(2-エトキシ-4-オクチルフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4-アザフタリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) n-デカン (5.0)	ベンゼン-2-チオール (40.0) ベンゼン-2,5-ジチオール (10.0) 融点 37.6℃	ステアロン (1.0) 融点 86.0℃
実施例2	3-(2-エトキシ-4-オクチルフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4-アザフタリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) n-デカン (5.0)	ベンゼン-2-チオール (5.0) ベンゼン-2,5-ジチオール (40.0) 融点 33.5℃	パルミチルアミド (1.0) 融点 107.0℃
実施例3	3-(2-エトキシ-4-オクチルフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4-アザフタリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) n-デカン (5.0)	アザラジ-2-チオール (15.0) アザラジ-2,5-ジチオール (35.0) 融点 14.6℃	ステアリン酸ステアリル (1.0) 融点 58.8℃
実施例4	3-(2-エトキシ-4-オクチルフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4-アザフタリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) n-デカン (5.0)	アザラジ-2-チオール (35.0) アザラジ-2,5-ジチオール (15.0) 融点 25.5℃	ステアロン (3.0) 融点 86.0℃
実施例5	70[3,4-ビス(2-エチル-5-ヒドロキシフェニル)-4,7,7-ビス(4-オクチルフェニル)-2-メチルフェニル]-(1.0)	2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) n-デカン (5.0)	アザラジ-2-チオール (50.0) 融点 27.3℃	テトラトリアコンタン (1.0) 融点 73.0℃
実施例6	70[3,4-ビス(2-エチル-5-ヒドロキシフェニル)-4,7,7-ビス(4-オクチルフェニル)-2-メチルフェニル]-(1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) n-デカン (5.0)	アザラジ-2-チオール (50.0) 融点 27.3℃	Wax T-1 (3.0) 融点 82.0℃
実施例7	2-(2-オクチルフェニル)-8-(2-オクチルフェニル)-4-チオール [10-(1) n-デカン (2.5) 2-メチルフェニル (5.1) (20) n-デカン (7.5) 3-チオール (1.0)]	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) n-デカン (5.0)	アザラジ-2-チオール (50.0) 融点 27.3℃	Wax T-1 (3.0) 融点 82.0℃
実施例8	3-(4-オクチルフェニル)-2-メチルフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)-4-アザフタリド (1.0)	4,4'-二(2-フェニルインドール) n-デカン (5.0)	ベンゼン-2-チオール (50.0) 融点 37.6℃	ステアロン (3.0) 融点 86.0℃

【0024】実施例1

可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の調製

(イ) 成分として3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノ)フェニル-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド1.0重量部、

(ロ) 成分として1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)n-デカン5.0重量部、(ハ) 成分としてベンゼン酸2-メチルペンチル40.0重量部、ベンゼン酸3,5,5-トリメチルヘキシル10.0重量部、(ニ) 成分としてステアロン1.0重量部からなる可逆熱変色性組成物を均一に溶解し、壁膜材料として芳香族イソシアネートプレポリマー30.0重量部、酢酸エチル35.0重量部を加えて70℃で溶解した溶液を、15%ゼラチン溶液中で乳化した。乳化時において、粒子径が6.0~8.0μmになるようにホモミキサーの攪拌力を調整して行い、乳化後、約1時間攪拌を続けた後、水溶性脂肪族変性アミン2.5重量部を加え、更に6時間攪拌を続けて可逆熱変色性マイクロカプセル顔料懸濁液を得た。前記可逆熱変色性マイクロカプセル顔料懸濁液を遠心分離によりマイクロカプセル顔料を単離した。尚、前記マイクロカプセル顔料は青色から無色の可逆熱変色性を示す。

【0025】粒子径測定

前記マイクロカプセル顔料をレーザー式粒度分布測定機〔LA-300：(株)堀場製作所製〕を用いて粒子径を測定した結果、平均粒子径は6.0μmであった。

【0026】測定試料の作成

* 前記マイクロカプセル顔料40重量部をエチレン-酢酸ビニルエマルジョン中に分散した可逆熱変色性インキを用いて、スクリーン印刷により上質紙に所定の大きさの円を印刷した。

【0027】変色温度測定

前記印刷物を色差計〔TC-3600型色差形、東京電色(株)製〕の所定箇所にセットし、50℃の温度幅で10℃/分の速度で加熱及び冷却して各温度における色濃度を測定した。

【0028】実施例2~8についても、表に示した各組成物にて実施例1と同様の方法によってマイクロカプセル顔料を調製して粒子径を測定し、更に、測定試料を作成した後、前記色差計を用いてそれぞれ各温度を測定した。

【0029】表2に各実施例の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料のT₁(完全発色温度)、T₂(発色開始温度)、T₃(消色開始温度)、T₄(完全消色温度)、T_H(着色過程における色濃度の midpoint の温度)、T_G(消色過程における色濃度の midpoint の温度)及びΔH(ヒステリシス幅)を示す。

【0030】

【表2】

	T ₁	T _H	T ₂	T ₃	T ₀	T ₄	ΔH
比較例1	30.0℃	33.5℃	35.0℃	33.0℃	36.0℃	40.0℃	2.5℃
比較例2	26.0℃	29.0℃	30.5℃	27.0℃	32.0℃	35.0℃	3.0℃
比較例3	16.0℃	19.5℃	21.0℃	18.0℃	21.5℃	25.0℃	2.0℃
比較例4	6.0℃	9.0℃	11.0℃	8.0℃	11.5℃	15.0℃	2.5℃
比較例5	16.0℃	20.0℃	22.0℃	18.0℃	22.0℃	28.0℃	2.0℃
比較例6	20.0℃	23.0℃	24.5℃	23.0℃	26.0℃	29.0℃	3.0℃
比較例7	18.0℃	21.0℃	24.0℃	20.0℃	23.0℃	29.0℃	2.0℃
比較例8	32.0℃	36.0℃	37.5℃	36.0℃	39.0℃	41.0℃	3.0℃

【0031】尚、実施例5、6のマイクロカプセル顔料は青緑色から無色、実施例7、8のマイクロカプセル顔料はピンク色から無色のそれぞれ色変化を示す。

【0032】表3に比較例1～8の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の(イ)、(ロ)、(ハ)成分の組成を示す。(ハ)成分の融点も併記する。尚、表中の()内の数字は重量部を示す。

【0033】

【表3】

10

20

	(イ)	(ロ)	(ハ)
比較例1	3-(2-エトキシ-4-オクチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-チオールインドール-3-イル)-4-アザナリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (5.0)	ベンゼン-2-チオール (40.0) ベンゼン-3,5,5-トリチルチオール (10.0) 融点37.6℃
比較例2	3-(2-エトキシ-4-オクチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-チオールインドール-3-イル)-4-アザナリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (5.0)	ベンゼン-2-チオール (5.0) ベンゼン-2-チルチオール (40.0) 融点33.5℃
比較例3	3-(2-エトキシ-4-オクチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-チオールインドール-3-イル)-4-アザナリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (5.0)	スチレン-2-チオール (15.0) スチレン-2-チルチオール (35.0) 融点14.6℃
比較例4	3-(2-エトキシ-4-オクチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-チオールインドール-3-イル)-4-アザナリド (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (5.0)	スチレン-2-チルチオール (35.0) スチレン-2-チルチオール (15.0) 融点26.5℃
比較例5	7a[3,4-b]ピリジン-5(7H)-オン,7,7-ビス[4-(オクチルアミノ)-2-エチルフェニル]- (1.0)	2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキソメタノール (5.0)	スチレン-2-チオール (50.0) 融点27.3℃
比較例6	7a[3,4-b]ピリジン-5(7H)-オン,7,7-ビス[4-(オクチルアミノ)-2-エチルフェニル]- (0.8)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (5.0)	スチレン-2-チオール (50.0) 融点27.3℃
比較例7	2-(オクチルアミノ)-8-(オクチルアミノ)-4-チオール-5H-[1,2,3-c]ピリジン-5,1'-ビニル-4-チオール-3-オン (1.0)	1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (5.0)	スチレン-2-チオール (50.0) 融点27.3℃
比較例8	3-(4-オクチルアミノ-2-ヘキシルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-チオールインドール-3-イル)-4-アザナリド (1.0)	4,4'-(2-チオールエタニル)ビスフェノール (5.0)	ベンゼン-2-チルチオール (50.0) 融点37.6℃

【0034】表4に比較例1乃至8の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料のT₁（完全発色温度）、T₂（発色開始温度）、T₃（消色開始温度）、T₄（完全消色温度）、T_H（着色過程における色濃度の midpoint の温度）、T_G（消色過程における色濃度の midpoint の温度）及びΔH（ヒステリシス幅）を示す。比較例については実施例1と同様にマイクロカプセル顔料を調製した後、測定試料を作成して前記色差計を用いてそれぞれ各温度を測定した。

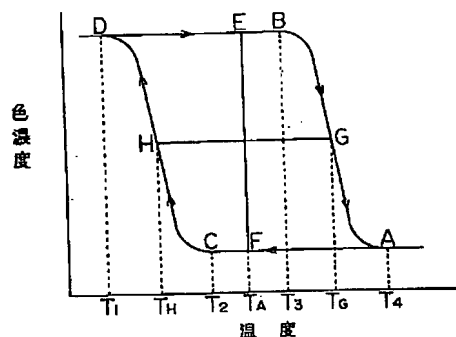
【0035】

【表4】

	T_1	T_H	T_2	T_3	T_G	T_4	ΔH
比較例1	30.0℃	33.5℃	35.0℃	33.0℃	36.0℃	40.0℃	2.5℃
比較例2	26.0℃	29.0℃	30.5℃	27.0℃	32.0℃	35.0℃	3.0℃
比較例3	16.0℃	19.5℃	21.0℃	18.0℃	21.5℃	25.0℃	2.0℃
比較例4	6.0℃	9.0℃	11.0℃	8.0℃	11.5℃	15.0℃	2.5℃
比較例5	16.0℃	20.0℃	22.0℃	18.0℃	22.0℃	28.0℃	2.0℃
比較例6	20.0℃	23.0℃	24.5℃	23.0℃	26.0℃	29.0℃	3.0℃
比較例7	18.0℃	21.0℃	24.0℃	20.0℃	23.0℃	29.0℃	2.0℃
比較例8	32.0℃	36.0℃	37.5℃	36.0℃	39.0℃	41.0℃	3.0℃

【0036】以下に実施例と比較例の各変色温度に関し、模式図により説明する。実施例1の可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の変色温度特性は、比較例1と比較してヒステリシス幅(ΔH)が1.0℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。同様に、実施例2と比較例2の系を比較すると、実施例2は、比較例2と比較してヒステリシス幅(ΔH)が1.5℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。同様に、実施例3と比較例3の系を比較すると、実施例3は、比較例3と比較してヒステリシス幅(ΔH)が0.

【図1】



5℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。同様に、実施例4と比較例4の系を比較すると、実施例4は、比較例4と比較してヒステリシス幅(ΔH)が1.0℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。同様に、実施例5と比較例5の系を比較すると、実施例5は、比較例5と比較してヒステリシス幅(ΔH)が1.0℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。同様に、実施例6と比較例6の系を比較すると、実施例6は、比較例6と比較してヒステリシス幅(ΔH)が1.0℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。同様に、実施例7と比較例7の系を比較すると、実施例7は、比較例7と比較してヒステリシス幅(ΔH)が1.0℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。同様に、実施例8と比較例8の系を比較すると、実施例8は、比較例8と比較してヒステリシス幅(ΔH)が1.0℃狭くなり、図2の如き変色温度曲線を示す。

【0037】

【発明の効果】本発明は、変色温度の微調整が可能なヒステリシス幅の小さい可逆熱変色性マイクロカプセル顔料を提供でき、特に示温分野に適用性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】可逆熱変色性組成物を内包したマイクロカプセル顔料の温度-色濃度曲線を示す説明図である。

【図2】従来のマイクロカプセル顔料の低温側変色点を高温側にシフトさせた本発明の可逆熱変色性マイクロカプセル顔料の温度-色濃度曲線を示す説明図である。

【符号の説明】

T_1 完全発色温度

T_2 発色開始温度

30 T_3 消色開始温度

T_4 完全消色温度

T_H 発色過程における色濃度の midpoint の温度

T_G 消色過程における色濃度の midpoint の温度

ΔH ヒステリシス幅 ($T_G - T_H$)

【図2】

